

528, 414

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033404 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 41/03**,
43/11, C11D 1/72

(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004332

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2003 (25.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 43 366.6 18. September 2002 (18.09.2002) DE

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US):** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** WULFF, Chris-
tian [DE/DE]; Alfred-Delp-Str. 7, 68163 Mannheim
(DE). STÖSSER, Michael [DE/DE]; Ulmenweg 9,
67141 Neuhausen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich
[DE/DE]; Im Nonnengarten 60, 67098 Bad Dürkheim
(DE). BALDENIUS, Kai-Uwe [DE/DE]; Sperlinggasse 1,
67063 Ludwigshafen (DE). BOHRES, Edward [DE/DE];
Q1 19, 68161 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALKOXYLATED PRODUCTS AT OPTIMIZED REACTION PRESSURES

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG VON ALKOXYLATEN BEI OPTIMIERTEN REAKTIONSDRÜCKEN

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for producing at least one alkoxyated product, consisting in contacting an alkylene oxide mixture containing at least ethylene oxide with at least one initiator compound in the presence of at least one double metal cyanide compound, the sum of the inert gas partial pressure and of the ethylene oxide partial pressure ranging between 1.5 bar and 6.0 bar during the induction phase. The invention also concerns the alkoxyated products obtained by said method and the use of such products as emulsifiers, foam adjusting and wetting agents for hard surfaces.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxyats umfas-
send das Inkontaktbringen eines Alkylenoxidgemischs mindestens enthaltend Ethylenoxid mit mindestens einer Starterverbindung
in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Par-
tialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt, die Alkoxyate, erhältlich nach einem derartigen Verfahren sowie
die Verwendung derartiger Alkoxyate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

WO 2004/033404 A1

Herstellung von Alkoxylaten bei optimierten Reaktionsdrücken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats, umfassend das Inkontaktbringen eines Alkylenoxidgemischs, mindestens enthaltend Ethylenoxid, mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt, die Alkoxylate, erhältlich nach einem derartigen Verfahren, sowie die Verwendung derartiger Alkoxylate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Doppelmetallcyanid-Verbindungen (DMC-Verbindungen) als Katalysatoren zur Umsetzung von Startermolekülen mit aktivem Wasserstoff und Alkylenoxiden, beispielsweise in einer Polymerisationsreaktion eingesetzt werden können. Die Ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden wird beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-A 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben. DMC-Verbindungen weisen bei der Polymerisation von Alkylenoxiden eine hohe Aktivität als Katalysator auf.

Verfahren zur Alkoxylierung von aliphatischen Alkoholen sowie die erhaltenen Alkoxylate sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und

Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid in Gegenwart von Alkalihydroxiden als Katalysator umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt. WO 94/11331 betrifft die Verwendung derartiger Alkoxylate.

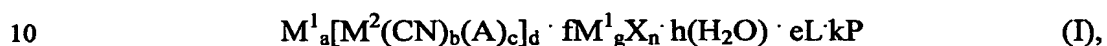
US 2,508,036 betrifft ebenfalls die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

Die DE -A- 102 18 754 sowie die DE -A- 102 18 753 betreffen die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, insbesondere Alkanolethoxylat-Gemische, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die DE -A- 102 18 752 beschreibt ebenfalls Alkoxylat-Gemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylat-Gemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

Bei der Alkoxylierung, insbesondere der Ethoxylierung, von Starterverbindungen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen treten insbesondere zwei Schwierigkeiten auf. Zum einen ist die Induktionsphase der Reaktion zum Teil sehr lang, was zu einer Verlängerung der Reaktionszeiten und zu erhöhten Kosten führt, zum anderen lässt die Aktivität des Katalysators während der Reaktion häufig langsam nach, bis keine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit mehr vorhanden ist.

Eine Aufgabe der vorliegenden Reaktion bestand daher darin, ein Verfahren zur Ethoxylierung von Starterverbindungen mit verbessertem Umsatz der Starterverbindung, verkürzter Induktionsphase und verbesserter Katalysator-Stabilität bereitzustellen.

- 5 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats, umfassend das Inkontaktbringen eines Alkylenoxidgemischs, mindestens enthaltend Ethylenoxid, mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:



in der

- 15 - M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- 20 - M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- 25 - A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- 30 - L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amidinen, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

wobei während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.

Unter einer Induktionsphase wird verstanden, dass die Alkoxylierungsreaktion nach dem Inkontaktbringen des Alkylenoxidgemisches mit dem Starteralkohol und der Doppelmetallcyanidverbindung nicht sofort beginnt, sondern um eine gewisse Zeit verzögert ist. Diese Induktionsphase äußert sich beispielsweise dadurch, dass nach der Dosierung einer kleinen Menge Alkylenoxid ein gewisser Druck im Reaktor entsteht, der für eine gewisse Zeit konstant bleibt und am Ende der Induktionsphase schnell abfällt. Nach dem Druckabfall ist die Reaktion angesprungen, und die weitere Dosierung des Alkylenoxids kann erfolgen.

Erfindungsgemäß liegt die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck während der Induktionsphase bei 1,5 bis 6,0 bar, bevorzugt bei 1,5 bis 5,0 bar, besonders bevorzugt bei 1,5 bis 3,0 bar. Dieser Druckbereich ist besonders vorteilhaft, da zum einen ein schnelles Anspringen der Reaktion beobachtet wird, zum anderen jedoch der Druck nicht zu hoch ist. Der Gesamtdruck setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Gase zusammen. Sofern nur Inertgas und Ethylenoxid eingesetzt werden, entspricht die Summe

aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck dem Gesamtdruck. Ein hoher Gesamtdruck zu Beginn der Reaktion würde beispielsweise teure Reaktionsgefäße erfordern und damit das gesamte Verfahren verteuern.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst der Reaktor mit einem Inertgas beaufschlagt, und anschließend wird das Alkylenoxidgemisch mindestens enthaltend Ethylenoxid zugegeben. Der Inertgas-Partialdruck liegt erfindungsgemäß allgemein bei 1,5 bis 6,0 bar, vorzugsweise bei 1,5 bar bis 3,0 bar, bevorzugt bei 1,5 bis 2,5 bar, besonders bevorzugt bei 1,5 bis 2,0 bar.

10

Der Ethylenoxid-Partialdruck ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung kleiner oder gleich dem Inertgas-Partialdruck, wobei die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.

- 15 Diese Fahrweise hat den Vorteil, dass mit dem Inertgas ein Partialdruck eingestellt werden kann und anschließend das Alkylenoxidgemisch, mindestens enthaltend Ethylenoxid, zudosiert werden kann, wobei die Ethylenoxid-Konzentration in der Gasphase nicht zu hoch ist. Aus Sicherheitsgründen sollte eine Konzentration von >40%, bevorzugt >50% Ethylenoxid in der Gasphase im Reaktor vermieden werden, da es bei hohen
20 Konzentrationen zum spontanen EO-Zerfall und damit einer Überhitzung oder Explosion des Reaktors kommen kann.

- Der Ethylenoxid-Partialdruck wird bei einer derartigen Fahrweise im wesentlichen durch das Verhältnis der Zudosierung von Ethylenoxid und der Reaktionsgeschwindigkeit des
25 Ethylenoxids bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Ethylenoxid-Partialdruck während der Induktionsphase vorzugsweise kleiner als 3,0 bar, insbesondere kleiner als 1,5 bar, beispielsweise kleiner als 1,0 bar.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise zunächst das Reaktionsgefäß
30 mit einer Suspension aus Alkohol und DMC-Katalysator befüllt werden. Anschließend kann der Katalysators durch Abtrennen von Wasser, z. B. durch Erhitzen und/oder Evakuieren des Reaktionsgefäßes aktiviert werden.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch vorteilhafterweise auf Reaktionstemperatur erwärmt, und ein Stickstoff-Vordruck wird eingestellt. Im weiteren Verlauf des Verfahrens wird beispielsweise eine Startmenge Ethylenoxid zudosiert. Nach dem Anspringen der
5 Reaktion wird weiteres Ethylenoxid zudosiert, das Reaktionsgemisch wird gerührt, bis alles Ethylenoxid abreagiert ist. Das Reaktionsgemisch kann gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden.

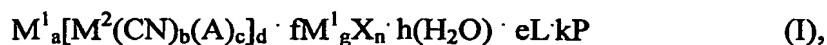
In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein
10 Verfahren, wobei während der Induktionsphase der Inertgas-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar, bevorzugt bei 1,5 bis 3,0 bar liegt. Geeignete Inertgase sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielweise Stickstoff, CO₂ oder Edelgase wie Argon oder Gemische davon, bevorzugt Stickstoff.

Erfindungsgemäß ändert sich der Druck während der Reaktion. Nach einem möglichen anfänglichen Druckabfall beim Anspringen der Reaktion steigt der Druck im Verlauf der Reaktion, da der Füllstand im Reaktor steigt und das Gasgemisch komprimiert wird. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass der Gesamtdruck, insbesondere die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck, im Verlauf der Umsetzung nicht über
20 20 bar, beispielsweise nicht über 11 bar, vorzugsweise nicht über 6 bar, insbesondere nicht über 3,5 bar steigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wobei der Gesamtdruck im Verlauf der Umsetzung nicht über 11 bar steigt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 80 bis 190°C durchgeführt.

Das erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Alkoxylats wird in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator
30 durchgeführt:



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
5 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} ,
 V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
 Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
10 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat,
Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat,
15 Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat
sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern,
20 Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und
tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden,
Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
25
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der
Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
30
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl
größer 0 oder 0 ist,

- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

5 Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-
10 vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

15

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

20

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen
25 Zusatzstoff P.

25

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser
30 Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, bei dem die als Katalysator eingesetzte Doppelmetallcyanid-Verbindung kristallin ist.

5

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff
10 zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

15 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können
20 entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet
25 ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige
30 Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem die Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 100 ppm oder weniger bezogen auf das Endmengengerüst eingesetzt wird.

In weiteren Ausführungsformen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wobei mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

(1) M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 ist ausgewählt aus der Gruppe Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

oder besonders bevorzugt ein Verfahren, wobei M^1 Zn^{2+} ist und M^2 Co^{3+} .

Als Starter-Verbindung eignen sich alle Verbindungen, die einen aktiven Wasserstoff aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Starter-Verbindungen OH-funktionelle Verbindungen.

Insbesondere bevorzugt sind als Starter-Verbindungen monofunktionelle oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise monofunktionelle lineare oder einfach oder mehrfach verzweigte Alkanole mit 2 bis 24 C-Atomen.

5

Geeignete Alkohole, die verzweigt sind, weisen die Hydroxylgruppe z.B. in 2-, 3-, 4-Position usw. auf. Der Alkylrest kann linear oder nochmals verzweigt sein und z.B. Methyl- oder Ethylsubstituenten tragen. Beispiele geeigneter Alkohole sind 2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol, 2-Hexadecanol, jeweils zugänglich durch Addition von
10 Wasser an α -Olefine, (6-Ethyl)-3-nonanol, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethylhexanol mit Aceton und anschließende Hydrierung 2-Hexadecanol bzw. 2-Octadecanol, erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} -Aldehyd mit Aceton, 3-Nonadecanol bzw. (3-Methyl)-2-octadecanol, (3-Methyl)-2-hexadecanol, 3-Heptadecanol, erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} -Aldehyd mit Methylethylketon. Die Umsetzungsprodukte auf Basis von C_{13}/C_{15} -
15 Aldehyd sind im technischen Gemisch zu etwa 40 – 50% in alpha-Position verzweigt.

Beispiele weiterer geeigneter Alkohole sind lineare C_{12-14} -Alkane mit einer Hydroxylgruppe in einer nicht endständigen Position entlang der Kette bzw. Gemische davon (z.B. Saftanol®-Alkohole von Nippon Shokubai oder Tergitol®-Alkohole von
20 Dow).

Als Starterverbindung können in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere monofunktionelle lineare oder einfach oder mehrfach verzweigte Alkohole mit 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, bevorzugt Alkohole mit 8 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise
25 Tridekanol oder Propylheptanol.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind also insbesondere Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, 2-Butyloctanol, Tridekanol, Tetradecanol, Pentadecanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, iso-
30 Tridekanol, iso-Tetradecanol, iso-Pentadecanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C_{13} - bis C_{15} -Alkoholen oder Gemische von 2-Propylheptanol mit strukturisomeren C_{10} -Alkoholen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, bei dem die Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 2 bis 24, vorzugsweise 8 bis 15 C-Atomen ist.

5

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

10

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich erfindungsgemäß auch um Gemische verschiedener Isomere handeln. Beispielsweise kann Propylheptanol ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

15

20

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

25

Weiterhin sind auch sekundäre Alkohole oder Gemische geeignet. Diese können beispielsweise erhältlich sein durch die Addition von Ketonen an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung wie in der DE -A- 100 35 617 beschrieben. Bevorzugt sind

30

dabei Methylketone wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon. Geeignet sind auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die zum Beispiel durch Bashkirov-Oxidation entstehen. Hier sind Produkte aus C₁₁- bis C₁₆-Paraffin-Gemischen, besonders Produkte aus C₁₂₋₁₄-Paraffin-Gemischen, bevorzugt. Geeignete Alkohole sind auch z. B. sekundäre Alkohole, die man durch Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige Oxidation von Olefinen erhält.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Alkylenoxidgemisch kann neben Ethylenoxid weitere Alkylenoxide enthalten, insbesondere ein weiteres Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylenoxid, Butylenoxid und Pentylenoxid.

Dabei haben die Alkylenoxidgemische im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einen Ethylenoxid-Anteil von mehr als 50 % (Massen-%), insbesondere von mehr als 75%, besonders bevorzugt von mehr als 95%, beispielsweise von mehr als 99%. In einer bevorzugten Ausführungsform wird erfindungsgemäß neben Ethylenoxid kein weiteres Alkylenoxid eingesetzt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren, wobei das Alkylenoxidgemisch Ethylenoxid und ein weiteres Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Propylenoxid, Butylenoxid und Pentylenoxid enthält.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung somit auch ein Verfahren, bei dem neben Ethylenoxid kein weiteres Alkylenoxid eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird das Alkylenoxidgemisch im erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, das der erhaltene Alkoxyierungsgrad beispielsweise im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 3 bis 14 liegt.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch Alkoxylate, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Alkoxylate zeigen eine gute Netzung auf harten Oberflächen. Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate zeigen außerdem ein gutes Emulgierverhalten
5 kombiniert mit leichter biologischer Abbaubarkeit.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Alkoxylats, insbesondere eines Ethoxylats, oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkoxylats, insbesondere eines Ethoxylats, als Emulgator,
10 Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen, insbesondere die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie,
15 Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

Ferner dienen die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die
20 verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxylate als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung
25 in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylate näher beschrieben.

30 Die erfindungsgemäßen Alkoxylate werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

5

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümole, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na- oder K-Dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

10

15

20

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.
- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.

25

30

- Lederentfettungsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur
5 Garnreinigung.
- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- 10 - Lebensmittelindustrie.
- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- 15 - Fermentation.
- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- 20 - Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.

25 Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US
30 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxyate in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend ein erfindungsgemäßes Alkoxyat oder ein Alkoxyat erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxyate.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

BEISPIELE

Herstellbeispiel: Doppelmetallcyanid-Katalysator

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 30 l, ausgestattet mit einem Propellerrührer, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Sonde und Streulicht-Sonde, wurden 16000 g wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l) vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,4 W/l 9224 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 15 Minuten zugefahren.

Zu dieser Fällsuspension wurden 351 g Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugesetzt und die Mischung weitere 10 Minuten gerührt.

Anschließend wurden weitere 3690 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%) unter Rühren mit einer Rührenergie von 1 W/l innerhalb 5 Minuten zudosiert.

Die Suspension wurde zwei Stunden nachgerührt. Der pH-Wert fiel in dieser Zeit von 4,02 auf 3,27 und blieb dann konstant. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend abfiltriert und auf dem Filter mit dem 6-fachen Kuchenvolumen an Wasser gewaschen.

- 5 Der feuchte Filterkuchen wurde getrocknet und mittels Spalt-Rotor-Mühle in Tridekanol® N dispergiert. Die dabei erhaltene Suspension hatte einen Multimetallcyanidgehalt von 5 Gew.-%.

10 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, 2-Propylheptanol + 8 EO bei max. 1,70 bar Gesamtdruck)

- 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem 3,5-l-Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und eine Temperatur von 140 °C eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur sollten unter Rühren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid bei einem maximalen Gesamtdruck von 1,70 bar (absolut) zudosiert werden. Nach Zugabe von 582 g Ethylenoxid war keine Reaktion mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärmeentwicklung).

Beispiel 2: Anspringen der Reaktion bei Druckerhöhung

- 25 Die Reaktionsmischung aus Beispiel 1 wurde weiter gerührt und der Gesamtdruck durch Ethylenoxid-Zugabe auf 6,0 bar erhöht. Es waren wieder eine ausreichende Druckabnahme und Temperaturerhöhung feststellbar, so daß die restliche Menge an Ethylenoxid erfolgreich zur Reaktion gebracht werden konnte.
- 30 Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und

entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

5 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei max. 1,70 bar EO-Druck)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für
10 zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C.

15 Man hielt die Temperatur bei 140 °C, und es wurden anschliessend 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid bei einem maximalen Gesamtdruck von 1,70 bar zudosiert. Nach Zugabe von 424 g Ethylenoxid war keine ausreichende Reaktion mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärentwicklung).

20

Beispiel 4: Anspringen der Reaktion bei Druckerhöhung

Die Reaktionsmischung aus Beispiel 3 wurde weiter gerührt und der Gesamtdruck durch Ethylenoxid-Zugabe auf 6,0 bar erhöht. Es waren wieder eine ausreichende Druckabnahme
25 und Temperaturerhöhung feststellbar, so daß die restliche Menge an Ethylenoxid erfolgreich zur Reaktion gebracht werden konnte.

Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und
30 entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 5 (2-Propylheptanol + 8 EO bei max. 2,5 bar EO-Druck)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator
5 (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für
zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit
Stickstoff gespült und danach ein Gesamtdruck von 2,5 bar Stickstoff (absolut) bei 140 °C
eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 704 g (16,0
10 Mol) Ethylenoxid bei einem Gesamtdruck von maximal 5,0 bar (absolut) zudosiert. Nach
beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C
ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte
den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten
Produkt.

Beispiel 6 (2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei max. 2,5 bar EO-Druck)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11%
2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm
Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur
20 von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert.
Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach
Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid
bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140
°C.

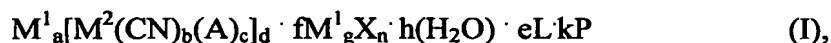
25 Dann stellte man einen Gesamtdruck von 2,5 bar Stickstoff (absolut) bei 140 °C ein und
begann danach mit der Dosierung von insgesamt 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid bei einem
Gesamtdruck von maximal 5,0 bar (absolut, 140 °C). Nach beendeter Ethylenoxid-
Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit
30 Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das
Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats, umfassend das
Inkontaktbringen eines Alkylenoxidgemisches, mindestens enthaltend Ethylenoxid,
mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer
Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:

10



15

in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und

30

tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

dadurch gekennzeichnet, dass während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtdruck im Verlauf der Umsetzung nicht über 11 bar steigt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

(1) M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 ist ausgewählt aus der Gruppe Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass M^1 Zn^{2+} und M^2 Co^{3+} ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die als Katalysator eingesetzte Doppelmetallcyanid-Verbindung kristallin ist
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen ist.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylenoxidgegemisch einen Ethylenoxid-Anteil von mehr als 99% aufweist.
9. Alkoxylat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 15 10. Verwendung eines Alkoxylats gemäß Anspruch 9 als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C41/03 C07C43/11 C11D1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 04183 A (DOW CHEMICAL CO) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application	1-7, 9, 10
Y	the whole document	8
Y	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ; DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application page 2, line 5 -page 3, line 5; claims 4-6	8

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0104183	A	18-01-2001	
		AU 5788500 A	30-01-2001
		AU 5920900 A	30-01-2001
		AU 5923400 A	30-01-2001
		BR 0011792 A	12-03-2002
		BR 0012235 A	26-03-2002
		BR 0013193 A	02-07-2002
		CA 2376034 A1	18-01-2001
		CA 2376306 A1	18-01-2001
		CA 2378466 A1	18-01-2001
		CN 1358208 T	10-07-2002
		CN 1359402 T	17-07-2002
		CN 1360607 T	24-07-2002
		EP 1214368 A1	19-06-2002
		EP 1203045 A1	08-05-2002
		EP 1200506 A1	02-05-2002
		JP 2003504468 T	04-02-2003
		JP 2003504499 T	04-02-2003
		WO 0104178 A1	18-01-2001
		WO 0104179 A1	18-01-2001
		WO 0104183 A1	18-01-2001
		US 6355845 B1	12-03-2002
		US 6429342 B1	06-08-2002
		US 2002198413 A1	26-12-2002
		ZA 200109789 A	28-11-2002
WO 9411331	A		
		SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Aktzeichen

PCT/EP 03/04332

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C41/03 C07C43/11 C11D1/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 04183 A (DOW CHEMICAL CO) 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt	1-7, 9, 10
Y	das ganze Dokument	8
Y	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ; DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 5; Ansprüche 4-6	8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung für dieselbe Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04332

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0104183 A	18-01-2001	AU 5788500 A	30-01-2001
		AU 5920900 A	30-01-2001
		AU 5923400 A	30-01-2001
		BR 0011792 A	12-03-2002
		BR 0012235 A	26-03-2002
		BR 0013193 A	02-07-2002
		CA 2376034 A1	18-01-2001
		CA 2376306 A1	18-01-2001
		CA 2378466 A1	18-01-2001
		CN 1358208 T	10-07-2002
		CN 1359402 T	17-07-2002
		CN 1360607 T	24-07-2002
		EP 1214368 A1	19-06-2002
		EP 1203045 A1	08-05-2002
		EP 1200506 A1	02-05-2002
		JP 2003504468 T	04-02-2003
		JP 2003504499 T	04-02-2003
		WO 0104178 A1	18-01-2001
		WO 0104179 A1	18-01-2001
		WO 0104183 A1	18-01-2001
		US 6355845 B1	12-03-2002
		US 6429342 B1	06-08-2002
		US 2002198413 A1	26-12-2002
		ZA 200109789 A	28-11-2002
WO 9411331 A		SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997